

VESIHALLITUKSEN MONISTESARJA

No 1980: 37

TOKSISUUDEN ENNUSTAMISESTA MATE-
MAATTISEN MALLIN AVULLA

Tellervo Kylä-Harakka

No 1980: 37

TOKSISUUDEN ENNUSTAMISESTA MATE-
MAATTISEN MALLIN AVULLA

Tellervo Kylä-Harakka

Keski-Suomen vesipiirin vesitoimisto
Jyväskylä 1980

**VESIHALLITUKSEN
KIRJASTO**

SISÄLLYS	Sivu
1. JOHDANTO	5
2. TOKSISUUS VEDENLAATUMUUTTUJANA	9
2.1 Toksisuuden mittaaminen	9
2.2 Toksisuuskriteerit	10
3. TOKSISUUSMALLIN MUODOSTAMINEN	12
3.1 Pitoisuuden ennustaminen	12
3.11 Aineiden kulkeutuminen	13
3.12 Aineiden muutosprosessit ja rikastuminen	15
3.2 Vaikutusten ennustaminen	20
3.21 Levät	20
3.22 Bakteerit	22
3.23 Selkärangattomat ja kalat	24
4. YHTEENVETO	26
KIRJALLISUUS	28

1. JOHDANTO

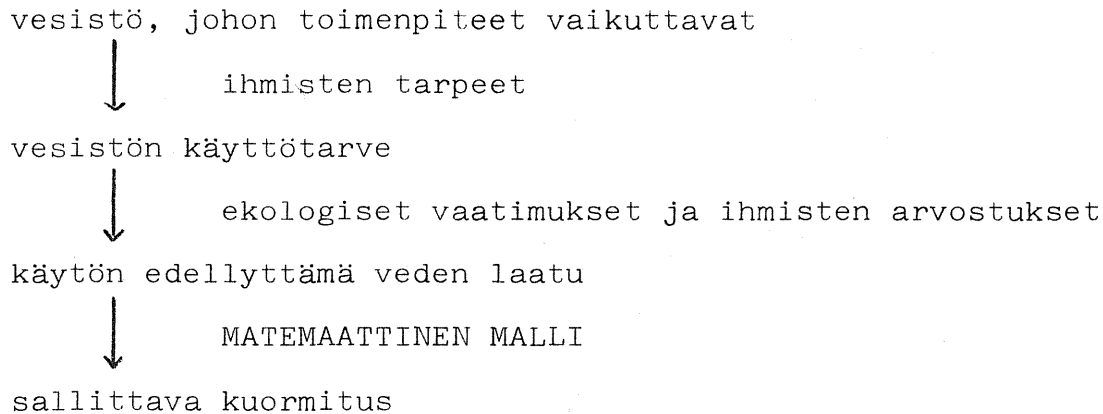
Vesistöihin kohdistuvien toksisten vaikutusten vähentäminen on ensiarvoinen vesiensuojelun päämäärä, mikäli vesistö pyritään säilyttämään toimivana ekosysteeminä. Toksisten vaikutusten aiheuttama vesiekosysteemin tasapainon häiriytyminen on jo sinänsä haitallinen muutos, minkä lisäksi se aiheuttaa haittoja vesistön käytölle ja voi olla vaaraksi ihmisten terveydelle.

Vesistöön kohdistuvien toimenpiteiden vaikutuksia arvioitaessa tarvitaan kriteerit veden laadun ja vesistön tilan mittaamiseksi. Toimenpidevaihtoehtojen suunnittelun pohjana käytetään tavallisesti veden laadun luokittelua, joka perustuu vesistön soveltuvuuteen eri käyttömuotoja varten. Luokittelun perustaksi tarvittaisiin tällöin kriteerit myös veden toksisille ja inhibitiivisille ominaisuuksille. Toksisuuskriteerien kehittäminen on tärkeää myös jätevesikuormituksen ja vesistön tilan valvonnan tarpeita varten.

Jätevesien puhdistustarpeen määrittäminen niin inhibitiovaikutusten kuin happea kuluttavan orgaanisen aineen ja ravinteidenkin osalta edellyttää jätevesikuormituksen ja vastaanottavan vesistön tilan riippuvuussuhteen tuntemista. Kun halutaan kvantitatiivisesti ennustaa jätevesikuormituksen muutosten vaikutuksia resipientin tilaan, tarvitaan laskennallinen menetelmä, matemaattinen malli, jonka avulla vaikutukset voidaan kvantifioida.

Miller (1978) mainitsee, että matemaattinen malli on vain yksi tapa saada tarvittavaa tietoa vesistöstä; muita menetelmiä ovat monitorointi ja kenttä- ja laboratoriokokeet. On kuitenkin todettava, etteivät mallit ja mainitut muut menetelmät ole toistensa vaihtoehtoja, vaan niitä tarvitaan nimenomaan yhdessä.

Seuraavassa kaaviossa on esitetty, miten matemaattista mallia käytetään jätevesien puhdistustarpeen määrittämisessä siltä osin kuin puhdistustavoitteet asetetaan vesistön tilaa lähtökohtana pitäen:



Käytettävän mallin valinta riippuu tarkasteltavasta systeemistä sekä siitä, miten helposti ja kuinka suurin kustannuksin mallilla saadaan tarvittava tieto. Mallin käyttökelpoisuutta päätöksentekijän kannalta voidaan arvioida seuraavien kriteerien perusteella:

- soveltuvuus tiettyyn ongelmaan
- tarkkuus ja validiteetti
- tarvittavien tietojen saatavuus
- mallin soveltamiskustannukset

Usein voivat eri tyyppiset mallit täyttää eri kriteerejä, jolloin on punnittava, mitkä kriteerit katsotaan merkittävimmiksi. On tärkeää, että päätöksentekijä saa selkeän käsityksen tehdyistä oletuksista ja tulosten merkityksestä sekä mallin herkkyydestä erilaisille muutoksille.

Kun ennustetaan toksisuutta ja suunnitellaan toimenpiteitä sen vähentämiseksi, tarvitaan tietoja toksisten aineiden kulkeutumisesta ja muutosprosesseista vesistössä sekä ihmisten, eläinten tai kasvien joutumisesta alttiiksi kyseisille aineille. Seuraavaksi on tunnettava toksisten aineiden vaikutukset ihmisiin, eläimiin ja kasveihin sekä vaikutusten haitallisuus. Mate-

maattisen mallin avulla voidaan sen jälkeen ennustaa, mitä tapahtuu, jos joitakin toksisuuteen vaikuttavia tekijöitä muutetaan. Tietyn vaikutuksen todennäköisyyttä ja haitallisuutta voidaan käyttää toimenpidevaihtoehtojen priorisoimiseen.

Toistaiseksi toksisuutta käsittelevät vedenlaatumallit ovat rajoittuneet lähinnä kuvaamaan tiettyjen toksisten aineiden kulkeutumista vesistöissä, jolloin voidaan ennustaa tarkasteltavan aineen pitoisuus vesiekosysteemin eri osissa, vedessä, eliöissä ja sedimentissä. Mallien käyttökelpoisuus edellyttää, että ennustettava pitoisuus on muutettavissa tai jotenkin mielletävissä vaikutukseksi. Kyseisiä malleja tulisikin kutsua toksisten aineiden pitoisuusmalleiksi.

Nykyisin olemassa olevat toksisten aineiden käyttäytymistä kuvaavat mallit koskevat lähinnä raskasmetalleja sekä vaikeasti hajoavia orgaanisia yhdisteitä, kuten DDT ja PCB. Huomio on lähinnä kiinnitetty kyseisten aineiden rikastumiseen eliöihin ja sedimenttiin. Näitä yhden aineen kulkeutumista kuvaaviakin malleja on toistaiseksi olemassa melko vähän. Mallien kehittäminen on kuitenkin hyvin ajankohtaista, ja se on erityisaiheena mm. IIASAn (International Institute for Applied Systems Analysis) lähivuosien ohjelmassa.

Varsinaisen toksisuusmallin tarkoituksena voidaan kuitenkin pitää sitä, että sen avulla voidaan kuvata ja ennustaa toksisia vaikutuksia. Toksisuuden ennustaminen on vaikeaa, sillä läheskään kaikkia vesiekosysteemeissä toimivia prosesseja ei tunneta tarkasti ja mikäli tunnettaisiinkin, prosessien täsmällinen kuvaaminen johtaisi niin laajoihin, monia muuttujia sisältäviin malleihin, että niiden soveltaminen olisi mahdotonta. Malli on kuitenkin aina yksinkertaistus eikä pyrikään kuvaamaan kohdesysteemiä täydellisesti, vaan malliin pyritään sisällyttämään systeemin toiminnan kannalta olennaisimmat rakennekomponentit.

Vaikka myrkyllisyyteen liittyy paljon toistaiseksi tuntemattomia ja selvittämättömiä syy-seuraussuhteita, tiedetään myrkyvaikutuksista kuitenkin jo melko paljon. Myös erilaisten mittaus-

menetelmien antamasta informaatiosta on kokemuksia. Vähiten huomiota on kiinnitetty tutkimustulosten ja menetelmäkehittelyn hyödynnettävyyteen vesiensuojelupäätöksiä tehtäessä. Tutkimustulosten käyttökelpoisuus edellyttää, että tulokset ovat kvantifioitavissa, jotta voidaan määrittää erilaisia toksisuustasoja.

Koska täydelliseen tietouteen ei koskaan päästä, on järkevää käyttää hyväksi jo saavutettua, vaikka karkeampaakin tietämystä. Sitä mukaa kuin tiedot toksisista vaikutuksista ekosysteemin eri osissa sekä toksisuuden määrittämenetelmät kehittyvät, voidaan kuormituksen ja vesistön tilan välistä riippuvuutta kuvata entistä tarkemmin ja luotettavammin.

2. TOKSISUUS VEDEN LAATUMUUTTUJANA

2.1 TOKSISUUDEN MITTAAMINEN

Vesistöjen systeemianalyttinen tarkastelu edellyttää, että tiedetään, mikä voidaan valita tiettyä ominaisuutta kuvaavaksi muuttujaksi, mitkä tekijät siihen vaikuttavat ja miten sitä voidaan mitata. Toksisuus jätevesien laadun mittana on tiettyssä mielessä rinnastettavissa biologiseen hapenkulutukseen. BOD-testitulosta käytetään orgaanisen aineen pitoisuuden suhteellisenä mittana, vaikka testillä varsinaisesti mitataan orgaanisen aineen vaikutusta eli happipitoisuuden alenemista. Koska toksisuus on biologinen vaikutus, myös sitä voidaan mitata biologisen testin avulla. Analogisesti BOD-testin kanssa voidaan toksisuustestejä käyttää "toksisuuspitoisuuden" määrittämiseen mittaamalla toksinen vaikutus.

Biotestejä kohtaan tunnetaan nykyisin yhä lisääntyvää mielenkiintoa, sillä niiden avulla voidaan saada esimerkiksi jätevesien ominaisuuksista sellaista tietoa, mitä fysikaalis-kemialliset määritykset eivät anna. Niiden avulla voidaan tarkastella samanaikaisesti monen veden laatuun vaikuttavan tekijän yhteisvaikutusta. Toisaalta testit antavat mahdollisuuden tutkia jonkin yksittäisen tekijän vaikutuksia muuttamalla tätä tekijää ja pitämällä olosuhteet muilta osin muuttumattomina. Näin eri tekijöiden vaikutukset voidaan sisällyttää malliin omina riippuvuuksinaan, mikä mahdollistaa erilaisten kuormitusvaihtoehtojen vaikutusten ennustamisen.

Toksisuustestit ovat useimmiten biologisia testejä, joissa käytetään tunnettuja toksisia aineita ja tiettyjä eliöitä. Menettelyä voidaan soveltaa myös sellaisten jätevesien toksisuuden määrittämiseen, jotka sisältävät lukuisia toksisia yhdisteitä ja joilla on myös muita inhibitiivisiä ominaisuuksia. Tyypillinen ja tärkeä esimerkki tällaisista jätevesistä ovat metsäteollisuuden jätevedet.

Metsäteollisuuden jätevesien osalta erityisenä ongelmana on se, että niiden inhibitiivisiä ominaisuuksia, kuten toksisten

yhdisteiden määrää ja koostumusta, puhumattakaan niiden vaikutuksista, ei täysin tunneta. Toistaiseksi inhibitiota onkin realistisinta käsitellä kokonaisprosessina, joka sisältää paitsi myrkyllisten yhdisteiden vaikutuksen sellaisenaan myös synergististen ja antagonististen vaikutusten, happamuuden, värillisyyden, hapettomuuden yms. yhteisvaikutuksen. Sen jälkeen kun on pystytty identifioimaan ne yhdisteet, jotka pääasiassa aiheuttavat biotestillä havaittavan vaikutuksen, tarkkailua voidaan jatkaa kyseisten aineiden pitoisuuksia kemiallisesti analysoimalla.

2.2 TOKSISUUSKRITERIT

Jotta toksisuustestejä voidaan käyttää hyväksi ja niiden perusteella voidaan tehdä johtopäätöksiä jätevesiä vastaanottavan vesistön tilasta ja käyttökelpoisuudesta, on määriteltävä, mikä katsotaan haitalliseksi vaikutukseksi. Orgaanisen aineen haittavaikutuksena vesistössä pidetään hapen kulumista. Toksisien yhdisteiden haitalliseksi vaikutukseksi voidaan valita esimerkiksi eliöiden kuoleminen, kasvun heikkeneminen tms. fysiologiset häiriöt.

Yhden yleispätevän toksisuustestin valitseminen on mahdotonta, sillä toksisuutta on tarkasteltava erikseen eri eliöryhmien osalta. Yksinkertaisten ja nopeiden toksisuustestien kehittäminen ja menetelmien standardoiminen ovat paikallaan, kun pyrkimyksenä on saada aikaan jätevesi- ja vesistötarkkailuun soveltuva yhteismitallinen rutiinimenetelmä.

Jätevesien puhdistustarvetta määritettäessä on kuormituksen vaikutuksia tarkasteltava aina tapauskohtaisesti. Toksisuustesteissä on tällöin pyrittävä mahdollisimman suureen "ekologiseen relevanssiin" ja toksisuuskriteerit on valittava kyseisen vesistön käyttötarpeen perusteella.

Toksisuustutkimuksissa eniten käytettyjä eliöitä ovat kalat. Koska kalatestit ovat usein verraten hankalia ja kalliita, toksisuutta on pyritty mittaamaan myös yksinkertaisempien testien, lähinnä vesikirppu-, levä- ja bakteeritestien, avulla.

Esimerkiksi levien kasvun käyttöä toksisuusskriteerinä voidaan perustella sillä, että levät ovat vesistön biologisten toimintojen perusta, joten niissä aiheutetut häiriöt heijastuvat koko vesiekosysteemissä.

Vähintään yhtä tärkeää on kuitenkin tuntee jätevesien inhibitiiviset vaikutukset korkeampiin eliöihin, lähinnä kaloihin. Tällöin on otettava huomioon paitsi akuutit toksiset vaikutukset myös subletaalit vaikutukset sekä myrkkujen akkumuloituminen trofialtasolta toiselle.

Jos toksisuusskriteerinä käytetään ihmiseen kohdistuvia haittavaikutuksia, ekosysteemitoksisuuden mittaaminen ei enää riitä, vaan tällöin on seurattava tiettyjen terveydelle vaarallisiksi todettujen aineiden pitoisuuksia. Tällaisia aineita ovat paitsi akuutisti myrkylliset myös mutageeniset ja karsinogeeniset aineet. Pitoisuuksien ja vaikutusten yhteys on tällöin lääketieteen piiriin kuuluva ongelma.

3. TOKSISUUSMALLIN MUODOSTAMINEN

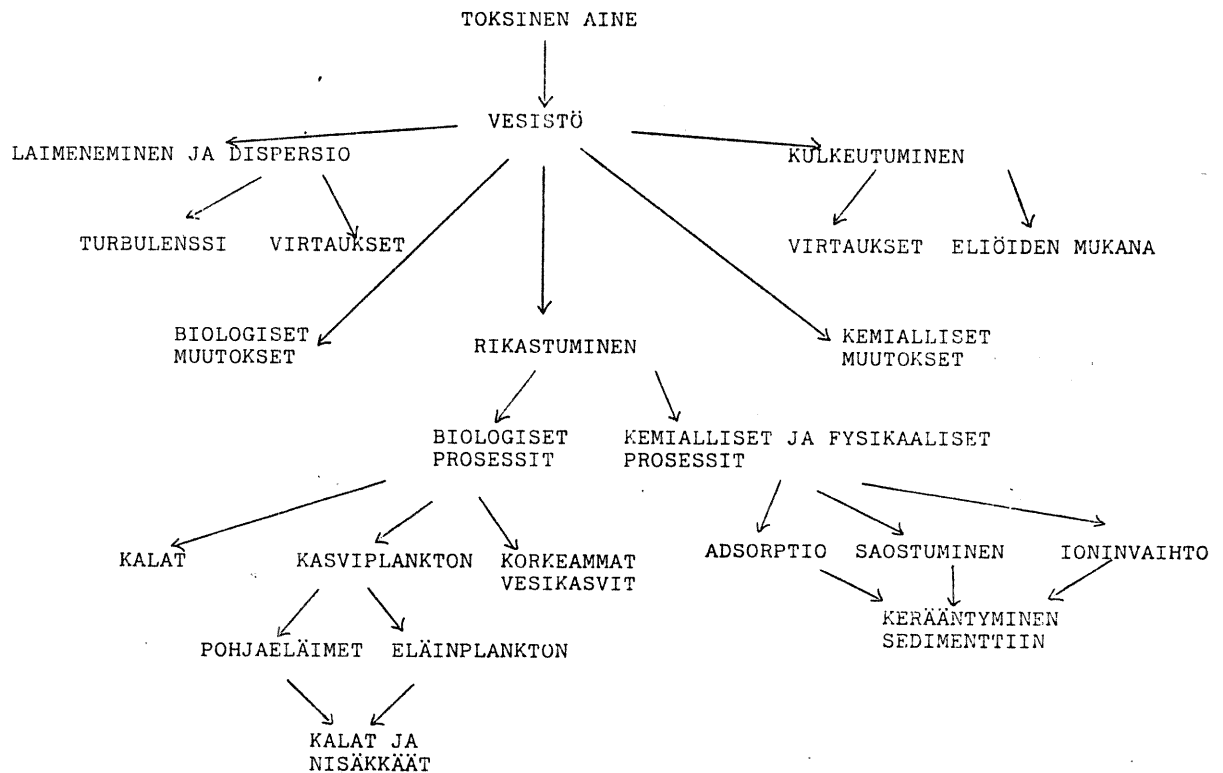
Vaikka biotestit ovat käyttökelpoinen menetelmä toksisten vaikutusten määrittämiseen, niitä ei yksinään kuitenkaan voida käyttää kuormitusmuutosten vaikutusten ennustamiseen ja jätevesien puhdistustarpeen määrittämiseen. Mikäli biotestien tulokset formuloidaan matemaattisesti ja liitetään vastaanottavan vesistön ominaisuuksia kuvaavaan hydrauliseen malliin, ovat biotestit käyttökelpoisia apuvälineitä kuormitustavoitteita asetettaessa. Toksisuusmallin avulla voidaan tällöin laskea, mikä on toksisuuden voimakkuus ja vaikutusalue vastaanottavassa vesistössä.

Toksisuusmallin muodostamisen lähtökohtana voidaan pitää sitä, että mallin soveltaminen on periaatteessa kaksivaiheinen: toksisen aineen pitoisuuden ennustaminen ja sen jälkeen toksisen vaikutuksen ennustaminen.

Toksisen aineen pitoisuuden ennustamisessa on otettava huomioon aineen fysikaalinen kulkeutuminen, kemialliset ja biologiset muutosprosessit sekä mahdollinen kerääntyminen sedimenttiin ja eliöihin. Pitoisuuden muuttaminen vaikutukseksi voidaan tehdä biotestien avulla. Käyttäen erilaisia toksisen aineen pitoisuuksia voidaan selvittää vaikutuksen riippuvuus pitoisuudesta.

3.1 PITOISUUDEN ENNUSTAMINEN

Pitoisuuden ennustamista varten laadittu osamalli voi vaihdella huomattavasti sen mukaan, minkä tyyppisestä inhiboivasta tekijästä on kysymys, tarkastellaanko esimerkiksi maa- ja metsätalouden käyttämiä torjunta-aineita, raskasmetalleja vaiko metsäteollisuuden jätevesiä. Seuraavassa kaaviossa on esitetty mekanismeja, jotka vaikuttavat toksisten yhdisteiden kulkeutukseen vesiekosysteemeissä (Dawson ym. 1975). Jos halutaan ottaa huomioon kaikki kaaviossa esitetyt mekanismit, mikä periaatteessa on mahdollista, päädytään erittäin monimutkaiseen malliin, jonka soveltuvuus käytäntöön on kyseenalainen.



3.11 Aineiden kulkeutuminen

Jotta toksisuus testejä voidaan soveltaa vastaanottavan vesistön olosuhteisiin, on tiedettävä, miten vesistön hydrauliset ja hydrologiset ominaisuudet vaikuttavat toksisen aineen pitoisuuteen. Merkittävimmät pitoisuuteen vaikuttavat tekijät ovat laimeneminen, virtausten mukana tapahtuva kulkeutuminen sekä turbulenssista ja pitoisuuseroista johtuva sekoittuminen.

Koska jätevesien tai yksittäisten aineiden sekoittuminen ja kulkeutuminen vastaanottavassa vesistössä vaihtelee huomattavasti vesistön hydraulisten ominaisuuksien ja jätevesien koostumuksen mukaan, sovellettavan kulkeutumismallin rakenne määräytyy kohdevesistön sekä ratkaistavan ongelman mukaan. Yksinkertaisimmat vedenlaatumallit perustuvat oletukseen, että vesistöön johdettava kuormitus sekoittuu välittömästi ja täydellisesti koko vesimassaan. Toinen äärimmäinen vaihtoehto on käsitellä jätevettä tulppana, joka kulkeutuu tarkasteltavan systeemin läpi sekoittumatta. Näiden välille mahtuu eriasteisia sekoittumisoletuksia.

Koska jätevesien toksisuutta tarkasteltaessa ollaan yleensä kiinnostuneita, kuinka laajalle ja kuinka voimakkaina toksiset ja muut inhibitiiviset vaikutukset ulottuvat, toksisuusmallin hydraulikkaosa on tarkoituksenmukaista valita siten, että sen avulla voidaan laskea horisontaalisia pitoisuuseroja. Joessa pitoisuuden muuttumista tarkastellaan yleensä yksidimensioisesti joen pitkittäis suunnassa, järvien osalta kyseeseen tulevat myös kaksidimensioiset jätevesien leviämismallit (esim. Virtanen 1977).

Toksisen aineen, kuten muidenkin aineiden pitoisuusmuutoksia ennustettaessa otetaan lähtökohdaksi massatasapainotarkastelu. Toksisen aineen massatasapainoyhtälö yksidimensioisessa tapauksessa voidaan kirjoittaa muodossa:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{A} \frac{\partial}{\partial x} (AD_L \frac{\partial c}{\partial x}) - \bar{u} \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{c}{A} Q_S + S \quad (1)$$

c = toksisen aineen pitoisuus (ML^{-3})

t = aika (T)

A = poikkileikkauksen pinta-ala (L^2)

x = etäisyys (x)

D_L = dispersiokerroin (L^2T^{-1})

\bar{u} = keskimääräinen virtausnopeus (LT^{-1})

Q_S = lisävirtaama (L^2T^{-1})

S = systeemin sisällä tapahtuvista muutosprosesseista aiheutuva pitoisuuden muutosnopeus ($ML^{-3}T^{-1}$)

Jos tarkasteltavan aineen kuormitus on jatkuva ja vakio ja kyseessä on konservatiivinen aine ($S = 0$), ei sen pitoisuus muutu etäisyyden suhteen, vaan pysyy kussakin poikkileikkauksessa samana, ellei systeemiin tule lisävesiä:

$$c(x,t) = c_0 \quad (2)$$

c_0 = pitoisuus hetkellä $t = t_0$

Hetkellisiä päästöjä tarkasteltaessa voidaan jätevesitulpan tai yksittäisen aineen yksidimensioista leviämistä vesistössä kuvata normaali jakautuman mukaisella yhtälöllä:

$$c(x,t) = \frac{c_o}{\sqrt{4\pi D_L t}} \exp\left(-\frac{(x-\bar{u}t)^2}{4D_L t}\right) \quad (3)$$

Mikäli kuormitus on jatkuva mutta vaihtelee ajallisesti, on pitoisuuden laskemiseksi käytettävä yhtälön (1) numeerista ratkaisemista.

Yksidimensioisen mallin avulla saadaan ratkaistuksi kunkin poikkileikkauksen keskimääräinen pitoisuus. Tietyssä poikkileikkauksessa ei pitoisuusjakauma kuitenkaan ole vakio, vaan pitoisuuden voidaan olettaa olevan sitä tasaisemmin jakautunut, mitä kauempana kuormituslähteestä olevaa uoman tai altaan poikkileikkausta tarkastellaan. Tällöin pitoisuus alenee etäisyyden suhteen päävirtauksen keskilinjaa pitkin tarkasteltuna. Jos halutaan tarkastella virtaussuuntaan nähden poikittaisia pitoisuuseroja, on käytettävä kaksidimensioista mallia.

Aineiden kulkeutuminen ja sekoittuminen vertikaalisuunnassa on myös otettava huomioon, koska se ratkaisee tarkasteltavan eliöryhmän joutumisen alttiiksi tarkasteltavalle aineelle. Jos myrkylliset jätevedet esimerkiksi johdetaan alusveteen, niiden vaikutus kasviplanktonin kasvuun riippuu vertikaalisesta vedenvaihdosta.

3.12 A i n e i d e n m u u t o s p r o s e s s i t j a r i k a s t u m i n e n

Toksisten aineiden samoin kuin muidenkin vedenlaatumuuttujien pitoisuusmuutoksia vesistössä tapahtuvien prosessien seurauksena voidaan kuvata kineettisen periaatteen mukaisesti. Tällaisia prosesseja ovat mm. kemialliset ja mikrobiologiset muutosreaktiot, sedimentoituminen ja rikastuminen eliöihin.

Battellen (1974) esittämässä mallissa hajoavien toksisten yhdisteiden alenemisnopeutta kuvataan n:n kertaluvun reaktiona seuraavasti:

$$\frac{dc}{dt} = -k c^n \quad (4)$$

k = n:n kertaluvun hajoamisnopeuskerroin ($M^{1-n} L^{3n-3} T^{-1}$)

Baca ja Arnett (1976) sekä Lorenzen ym. (1974) kuvasivat toksisten yhdisteiden pitoisuuden alenemista ensimmäisen kertaluvun reaktiokinetiikan mukaisesti:

$$\frac{dc}{dt} = - k'c \quad (5)$$

$k' = 1$. kertaluvun hajoamisnopeuskerroin (T^{-1})

Myös Kelly (1975) sekä Spofford ym. (1972) olettivat toksiset yhdisteet ensimmäisen kertaluvun reaktiokinetiikan mukaan käyttäytyviksi. Lassiter (1979) kuvasi toksisten aineiden mikrobiologista hajotusta toisen kertaluvun reaktionä:

$$\frac{dc}{dt} = - k''c B \quad (6)$$

$k'' = 2$. kertaluvun hajoamisnopeuskerroin ($M^{-1} L^3 T^{-1}$)

B = hajottavien mikrobien pitoisuus (ML^{-3})

Jos oletetaan, että B = vakio ja merkitään $k''B = k'$, päädytään ensimmäisen kertaluvun reaktioyhtälöön.

Ensimmäisen kertaluvun reaktiokinetiikka perustuu oletukseen, että tarkasteltavan aineen vähenemisnopeus on riippuvainen yksinomaan aineen jäljellä olevasta pitoisuudesta. Esimerkiksi BOD:n osalta se merkitsee sitä, että BOD:n alenemisnopeutta ei esitetä riippuvaisena orgaanista ainetta hajottavien mikrobien määrän ja aktiviteetin muutoksista. Käytännön tarpeisiin voidaan tämän oletuksen katsoa antavan riittävän tarkkoja tuloksia.

Lassiterin ym. (1979) esittämän mallin avulla voidaan toksisten orgaanisten yhdisteiden pitoisuusmuutoksia kuvata myös muiden prosessien kuin bakteerien hajotustoiminnan vaikutuksesta. Mallissa kuvattuja prosesseja ovat orgaanisten yhdisteiden haihtuminen, fotolyysi, hydrolyysi, fototrofien hajotustoiminta sekä aineiden vaihto sedimentin ja veden välillä. Orgaanisten yhdisteiden haihtuminen esitetään kaasunsiirtoprosessina, joka virtaavissa vesissä voidaan suhteuttaa ilmastumisnopeuteen.

Fotolyysi kuvataan valaistuksen intensiteetistä riippuvaisena prosessina ja fotoautotrofien hajotustoiminta verrannollisena perustuotantoon. Hydrolyyttiset reaktiot kuvataan kemiallisen tasapainon perusteella.

Toksisten aineiden kaltaisina voidaan pitää myös radioaktiivisia aineita, joiden hajoaminen noudattaa ensimmäisen kertaluvun hajoamislakia:

$$\frac{dR}{dt} = -\lambda R \quad (7)$$

R = radioaktiivisen aineen pitoisuus

λ = radioaktiivisen aineen hajoamisnopeuskerroin (T^{-1})

Radioaktiivisen aineen puoliintumisajan ja hajoamisnopeuskertoimen riippuvuus saadaan yhtälöstä (7) johtamalla:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} \quad (8)$$

Rikastuvista yhdisteistä on vedenlaatumalleissa käsitelty lähinnä raskasmetalleja ja kloorattuja hiilivetyjä. Harrison ym. (1970) ovat esittäneet DDT:lle mallin, jossa DDT:n pitoisuusmuutokset esitetään riippuvaisena aineen siirtymisnopeudesta ravinnon mukana trofiatasolta toiselle, eliöiden kuolemis- ja erityisnopeudesta sekä metabolisesta hajotusnopeudesta. Samantyyppinen lähestymistapa on myös Thomannilla (1979) sekä Kalmazilla ja Kalmazilla (1979), jotka ovat kuvanneet PCB:n kulkeutumista ja pitoisuusmuutoksia vesiekosysteemin eri trofiatasoilla.

Myös Jørgensen (1979) on esittänyt vastaavanlaisen rikastumismallin, jota voidaan soveltaa eri rikastuvien aineiden, kuten raskasmetallien, pestisidien, PCB:n, kloorattujen fenolien, radioaktiivisten aineiden ym. pitoisuusmuutosten laskemiseen.

Tietyn biologisen muuttujan massan muutosnopeudelle voidaan kirjoittaa yhtälö

$$\frac{dB(n)}{dt} = B(n) (\mu(n) YF(n) - m(n) - r(n) - \mu(n+1)) \quad (9)$$

$B(n)$ = biomassa trofiatasolla n
 $\mu(n)$ = kasvunopeuskerroin
 $YF(n)$ = ravinnon hyötysuhde
 $m(n)$ = kuolemisnopeuskerroin
 $r(n)$ = respiraationopeuskerroin
 $\mu(n+1)$ = predaationopeuskerroin

Toksisen aineen pitoisuuden muutosnopeutta kuvaava yhtälö on

$$\frac{dc(n)}{dt} = B(n) (\mu(n) YT(n) \gamma(n-1) - m(n) \gamma(n) - e(n) \gamma(n) - \mu(n+1) \gamma(n) + UT(n) c(0)) \quad (10)$$

missä

$$\gamma(n) = \frac{c(n)}{B(n)} \quad (11)$$

$YT(n)$ = toksisen aineen saantikerroin
 $e(n)$ = erityisnopeuskerroin
 $UT(n)$ = toksisen aineen ottonopeus vedestä
 $c(0)$ = toksisen aineen pitoisuus vedessä

Mönissa rikastumistutkimuksissa määritetty parametri, rikastumiskerroin, kuvaa tasapainotilan vallitessa suhdetta $\gamma(n)/c(0)$. Kun tunnetaan toksisen aineen rikastumiskerroin sekä pitoisuus vedessä, voidaan laskea aineen keskimääräinen pitoisuus tietyllä trofiatasolla.

Yhtälö (10) perustuu oletukseen, että tarkasteltava aine on konservatiivinen. Mikäli aineen pitoisuus muuttuu esimerkiksi metabolisen hajotustoiminnan tai fotolyysin seurauksena, malliin voidaan lisätä esimerkiksi yhtälöiden (4) - (6) mukainen vähenemistermi.

Jørgensen (1979) on esittänyt malleja myös raskasmetallien rikastumiselle sedimenttiin. Mallit ovat rakenteeltaan periaatteessa fosforin sedimentaatiomallien kaltaisia.

Yleisesti on todettava, että rikastuvien myrkkyjen pitoisuuksien ennustaminen on toistaiseksi melko vaikeaa, mikä johtuu osaksi siitä, että ei ole juurikaan olemassa kvantitatiivista tietoa myrkkyjen dynaamisesta käyttäytymisestä vesistöissä, vaan tutkimukset ovat keskittyneet lähinnä jäämätitoisuuksien seurantaan. Mallien kehittämistä voidaan kuitenkin pitää tärkeänä, sillä malleja voidaan käyttää apuna tutkimuksen ohjaamisessa systeemin toiminnan kannalta oleellisten riippuvuussuhteiden selvittämiseen.

Myrkkypitoisuuden ennustaminen on vaikeaa myös, kun kyseessä on jätevesi, jolla on useita ja vieläpä osin tuntemattomia inhibitiivisiä ominaisuuksia, jolloin yksittäisten toksisten yhdisteiden kulkeutumisen ja pitoisuuden muutosten seuraaminen on mahdotonta. Tällöin voidaan tarkastelu kohdistaa hypoteettiseen "toksisuuspitoisuuteen", joka on jäteveden toksisten ominaisuuksien yhteismitta. Toksisten ominaisuuksien mittaaminen kokonaisuudessaan ei ole yhtä yksinkertaista kuin yksittäisen aineen pitoisuuden määrittäminen. Jätevesien toksisuusasteen kvantifioimiseksi toksisuuspitoisuus on suhteutettava suoraan eliöissä havaittaviin muutoksiin.

Koska toksiset vaikutukset riippuvat toksisuuspitoisuudesta, voidaan pitoisuuden ja vaikutusten riippuvuus löytää jätevedestä tehdyn laimennussarjan avulla. Riippuvuutta voidaan käyttää hyväksi toksisuuspitoisuuden määrittämisessä mittaamalla tiettyssä pitoisuudessa havaittava vaikutus ja laskemalla siitä pitoisuus. Toksisuuspitoisuus voidaan ilmaista käyttäen valittua laimennosta standardilaimennoksena, jolle sovitaan tietty suhteellinen pitoisuusarvo. Toksisuuspitoisuus on siten periaatteessa sama kuin kalojen letaalitestien yhteydessä käytetty käsite toksisuusyksikkö.

Kokonaistoksisuutta ei voida käsitellä konservatiivisena muuttujana, vaan toksisuuspitoisuuteen vaikuttavat vesistössä laimennuksen ohella myös erilaiset kemialliset, fysikaaliset ja biologiset muutosprosessit. Prosessien vaikutus on riippuvainen reaktioajasta, joten kokonaistoksisuuden muuttuminen voidaan selvittää mittaamalla toksiset vaikutukset eri aikoina. Kun tunnetaan toksisuuden muutosnopeus sekä toksisuuden ja toksisuuspitoisuuden välinen riippuvuus, voidaan laskea myös toksisuus-

pitoisuuden muuttuminen ajan suhteen.

3.2 VAIKUTUSTEN ENNUSTAMINEN

3.21 L e v ä t

Aineiden toksisia vaikutuksia leviin tarkastellaan tavallisesti niiden kasvunopeuden alenemisen perusteella. Kasviplanktonin kasvua kuvataan vedenlaatumalleissa yleensä yhtälöllä, jossa kasvua rajoittavina tekijöinä ovat ravinteet, valaistus ja lämpötila. Rajoittavien tekijöiden yhteisvaikutusta kuvataan kertomalla rajoitusfunktiot keskenään. Useissa malleissa käytetään kasvua rajoittavana ravinteena yksinomaan minimiravinnetta.

Mikäli kasviplanktonin kasvua alentavat myös jotkut toksiset aineet, voidaan niiden vaikutus ottaa huomioon lisäämällä kasvuyhtälöön inhibition astetta kuvaava termi. Inhibitiotekijän suuruus voi vaihdella 0:sta 1:een, arvon 1 kuvatessa tilannetta, jolloin inhibitiota ei ole lainkaan ja arvon 0 tilannetta, jolloin inhibitio on täydellinen. Tätä menettelyä on käytetty CLEANER-mallissa (Park 1975), missä pestisidin fotosynteesiä inhiboiva vaikutus on otettu huomioon sisällyttämällä kasvuyhtälöön rajoitusta kuvaava lisätermi. Rajoitusfunktion muotoa ei kuitenkaan ole tarkemmin esitetty.

Olettaen, että fosfori on kasvunopeuteen vaikuttava minimiravinne, kasviplanktonin kasvunopeudelle voidaan kirjoittaa yhtälö:

$$\mu = \mu_{\max} \frac{P}{K_p + P} f(L) f(T) f(c) \quad (12)$$

- μ_{\max} = maksimaalinen kasvunopeuskerroin
- P = leville käyttökelpoisen fosforin pitoisuus
- K_p = fosforin puolikyllästyspitoisuus
- L = valaistuksen intensiteetti
- T = lämpötila
- c = toksisen aineen pitoisuus

Inhibitioaste tietyllä toksisen aineen pitoisuudella on

$$f(c) = \frac{\mu(c)}{\mu_r} \quad (13)$$

$f(c)$ = inhibitioaste toksisen aineen pitoisuuden ollessa c

$\mu(c)$ = kasvunopeus toksisen aineen pitoisuudella c

μ_r = kasvunopeus vertailunäytteessä

Näin saadulle pistejoukolle voidaan etsiä matemaattinen riippuvuus, jolloin inhibitioaste voidaan laskea pitoisuuden funktiona. Pitoisuuden vaikutuksia voidaan kuvata esimerkiksi n :nnen asteen polynomifunktion avulla:

$$f(c) = a_1 c^n + a_2 c^{n-1} + \dots + a_n \quad (14)$$

$a_1 \dots a_n$ = empiirisiä kertoimia

Baca ja Arnett (1976) kuvasivat toksisten aineiden vaikutusta lisäämällä kasvunopeusyhtälöön Michaelis-Menten -muotoisen rajoitustermiä:

$$f(c) = \frac{K_c}{K_c + c} \quad (15)$$

K_c = toksisen aineen puolikyllästyspitoisuus eli pitoisuus, joka alentaa kasvunopeuden puoleen

Fisher ym. (1976) puolestaan totesivat, että PCB:n vaikutusta voidaan kuvata pikemminkin ravinteiden puolikyllästysvakiota lisäämällä kuin maksimaalista kasvunopeutta suoraan verrannollisesti alentamalla.

Toksisten aineiden vaikutusta levien kasvunopeuteen voidaan selvittää useammalla eri määrittämenetelmällä. Fotosynteesiaktiivisuuden mittaaminen radiohiilimenetelmällä on eräs käyttökelpoinen ja informatiivinen määrittäystapa. Kasviplanktonin kasvunopeuden ja tuotannon välillä vallitseva yhtälö on

$$\frac{dA}{dt} = \mu A \quad (16)$$

A = levien biomassa

Kun tunnetaan levien lähtöbiomassa, kasvunopeuskerroin voidaan laskea tuotantomäärityksistä.

3.22 B a k t e e r i t

Bakteereja käsitellään vedenlaatumalleissa yleensä välillisesti tarkastelemalla niiden vaikutuksia, kuten orgaanisen aineen hajoamista, nitrifikaatiota yms., eikä itse bakteerien kasvua ja kuolemista. Inhibitiovaikutukset voidaan näin ollen sisällyttää malliin kyseisten mikrobiologisten prosessien reaktiionopeuskertoimia pienentämällä.

Toksisten aineiden vaikutus BOD:n alenemisnopeutta kuvaavassa yhtälössä voidaan ottaa huomioon seuraavasti:

$$\frac{dL}{dt} = - K_1 f(c) L \quad (17)$$

L = kokonais-BOD

K_1 = BOD-kerroin ilman inhibitiovaikutusta

Inhibitioaste tietyllä toksisen aineen pitoisuudella voidaan laskea seuraavasti:

$$f(c) = \frac{K_1(c)}{K_{1r}} \quad (18)$$

$K_1(c)$ = BOD:n alenemisnopeuskerroin pitoisuudessa c

K_{1r} = BOD:n alenemisnopeuskerroin vertailunäytteessä, jossa ei esiinny toksisia vaikutuksia

Hajotusaktiivisuuden alenemista voidaan mitata esimerkiksi glukosin mineralisaatio -menetelmällä vastaavalla tavalla kuin fotosynteesiaktiivisuuden alenemista perustuotantokykymenetelmällä. Toksisten aineiden vaikutusta BOD:n alenemisnopeuteen voidaan mitata myös BOD-testien avulla.

BOD-kerroin tietyssä pitoisuudessa voidaan määrittää tekemällä

liuoksesta BOD-määritys eri aikoina, jolloin reaktionopeuskerroin voidaan laskea yhtälöstä

$$K_1 = \frac{\ln(L_1/L_2)}{t_2 - t_1} \quad (19)$$

L_2 = kokonais-BOD hetkellä t_2

L_1 = kokonais-BOD hetkellä t_1

Menettelyn käyttökelpoisuus edellyttää, että toksisia vaikutuksia ei esiinny itse määrittäsvaiheessa.

Shelton ym. (1979) ovat soveltaneet menetelmää selvittäessään metallien inhibitiivisiä vaikutuksia BOD-reduktioon biologisessa suotimessa. Mittaamalla puhdistamolle tulevan ja sieltä lähtevän jäteveden BOD eri metallipitoisuuksilla ja ottamalla huomioon puhdistamon viipymä saatiin selville BOD:n reduktionopeuden riippuvuus metallipitoisuudesta.

Toksisuusaste voidaan määrittää myös suoraan hapenkulutuksen perusteella. Happipitoisuuden alenemista voidaan kuvata yhtälöllä

$$BOD_t = - \frac{dO}{dt} = K_1 L \quad (20)$$

O = happipitoisuus

Tällöin

$$\frac{BOD_t}{BOD_{tr}} = \frac{K_1 L}{K_{1r} L} = \frac{K_1}{K_{1r}} \quad (21)$$

Mm. Mowat (1976) on tutkinut metallien toksisuutta BOD-määrittäytulosten avulla.

Veden laatumalleissa kuvattavia typen kierron prosesseja ovat lähinnä ammonifikaatio ja nitrifikaatio, joiden hidastumista tai estymistä voidaan kuvata vastaavalla tavalla kuin BOD:n osalta. Esimerkiksi nitrifikaationopeus voidaan ilmaista yhtälöllä

$$\frac{dN_1}{dt} = - K_N f(c) N_1 \quad (22)$$

tai

$$\frac{dN_2}{dt} = K_N f(c) N_1 \quad (23)$$

N_1 = ammoniumtyppipitoisuus

N_2 = nitraattityppipitoisuus

K_N = nitrifikaationopeuskerroin

Inhibitioaste $f(c)$ voidaan laskea määrittämällä nitrifikaationopeuskerroin toksisen aineen eri pitoisuuksissa.

3.23 Selkärangattomat ja kalat

Aineiden akuuttia myrkyllisyyttä kaloille ja selkärangattomille kuvataan yleisesti LC_{50} -arvolla. LC_{50} -arvo tarkoittaa sitä toksisen aineen pitoisuutta vedessä, joka aiheuttaa 50 %:lle koe-eläimistä kuoleman tietyn ajan kuluessa. LC_{50} -symbolin rinnalla käytetään myös symbolia TL_{50} .

Toksisten aineiden vaikutusta eläinplanktoniin voidaan kuvata kuolemisnopeuden lisääntymisenä. Tätä menettelyä on käytetty mm. Washington-järven mallissa (Chen ja Orlob 1972), jossa toksisuuspitoisuus ilmoitetaan toksisuusyksikköinä. Kuolemisnopeuden lisääntyminen esitetään mallissa suoraan verrannollisena toksisen aineen pitoisuuteen:

$$m = m_n + \beta c \quad (24)$$

m = kuolemisnopeuskerroin

m_n = luonnollinen kuolemisnopeuskerroin

β = toksisuusparametri

Yleisemmässä muodossa kuolemisnopeus voidaan esittää esimerkiksi n :nnen asteen polynomifunktion avulla (vrt. yhtälö 14):

$$m = f(c) = a_1 c^n + a_2 c^{n-1} + \dots + a_n \quad (25)$$

Kun $c = 0$, $m = a_n$, joten a_n = luonnollinen kuolemisnopeuskerroin.

Kuolemisnopeuden lisääntyminen toksisten aineiden vaikutuksesta voidaan määrittää selvittämällä, mikä on kuolleiden testieliöiden, esimerkiksi vesikirppujen, osuus tiettynä koeaikana tai tietyn osuuden kuolemiseen kuluva aika erilaisissa toksisen aineen pitoisuuksissa.

Vastaavanlaisten letaalitestien avulla voidaan selvittää myös kalojen kuolemisnopeuden riippuvuus toksisen aineen pitoisuudesta. Letaalitestit ovat kuitenkin varsin karkea myrkyllisyyden mittausmenetelmä. Tappavia pitoisuuksia paljon pienemmissä myrkyllisen aineen pitoisuuksissa voidaan jo havaita subletaaleja oireita. Subletaalitestit ovat vielä kuitenkin menetelmien kehittelyvaiheessa eikä niiden avulla mitattavien vaikutusten perusteella toistaiseksi voida tehdä kvantitatiivisia johtopäätöksiä toksisten jätevesien puhdistustarpeesta.

4. Y H T E E N V E T O

Erilaisten kuormitusvaihtoehtojen vaikutuksia arvioitaessa ja jätevesien puhdistustarvetta määritettäessä tarvitaan kvantitatiivista tietoa myös jätevesien toksisista vaikutuksista vesistöissä. Matemaattisia menetelmiä toksisuuden ennustamiseksi ei toistaiseksi ole paljon kehitetty verrattuna esimerkiksi happipitoisuuden ja rehevöitymisen ennustamista varten laadittujen mallien määrään.

Toksisuusmallin avulla pyritään laskemaan, mikä on toksisuuden voimakkuus ja vaikutusalue vastaanottavassa vesistössä. Toksisuusmallin yksityiskohtainen rakenne luonnollisesti riippuu ratkaistavasta ongelmasta ja vaihtelee sen mukaan, minkälaisista toksisista aineista on kysymys, millainen on kohdevesistö sekä mitä tietoa mallilla halutaan. Yleisesti voidaan todeta, että toksisuusmalli on tarkoituksenmukaista muodostaa kahdesta osamallista: toksisen aineen pitoisuusmallista sekä toksisen aineen vaikutusmallista.

Toksisen aineen pitoisuus voidaan ennustaa käyttäen massatasa-painoyhtälöä, jossa otetaan huomioon aineen fysikaalinen kulkeutuminen, kemialliset ja biologiset muutosprosessit sekä mahdollinen keräytyminen sedimenttiin ja eliöihin. Toksisen aineen vaikutuksia vesiekosysteemeissä voidaan selvittää biotestien avulla. Kun biotestien tulokset formuloidaan matemaattisesti ja liitetään pitoisuusosamalliin, voidaan toksisuus laskea erilaisissa kuormitustilanteissa ja hydrologisissa oloissa.

Edellä esitettyjä periaatteita sovelletaan parhaillaan vesihallituksessa meneillään olevassa Sitran jätevesiprojektiin kuuluvassa tutkimuksessa, jonka tarkoituksena on selvittää, miten metsäteollisuuden jätevesien inhibitiiviset ominaisuudet voidaan ottaa huomioon vedenlaatumalleissa kasviplanktonbiomassaa ja happipitoisuutta ennustettaessa. Mallia voidaan käyttää myrkyllisyyden vähentämistarpeen määrittämiseen siltä osin kuin toksisuuskriteerinä käytetään leväkasvun estymistä. Mallin soveltamisen ensisijaisena tarkoituksena on kuitenkin laskea myrkyllisyyden vähenemisen vaikutus jätevesiä vastaanottavan

vesistön rehevyytasoon, minkä pohjalta voidaan laskea sallittava ravinnekuormitus rehevöitymisen ja siitä aiheutuvan lisääntyvän hapenkulutuksen estämiseksi.

K I R J A L L I S U U S

BACA & ARNETT 1976. A limnological model for eutrophic lakes and impoundments. Battelle Pacific Northwest Laboratories. Prepared for Office of Research and Development. U.S.EPA.

BATTELLE 1974. Development of a mathematical water quality model for Gray's Harbor and the Chehalis River, Washington. Documentation Report, Pacific Northwest Laboratories, Richland, Washington.

CHEN, C.W. & ORLOB, G.T. 1972. Ecologic simulation for aquatic environments. Final Report for the Office of Water Resources Research, U.S. Department of the Interior. Water Resources Engineers, Inc. Walnut Creek, California.

FISHER, N.S., GUILLARD, R.R.L. & WURSTER, C.F. 1976. Effects of a chlorinated hydrocarbon pollutant on the growth kinetics of a marine diatom. In: R.P. Canale (Ed.). Modeling biochemical processes in aquatic ecosystems. p. 305-317. Ann Arbor Science. Michigan.

HARRISON, H.L., LOUCKS, O.L., MITCHELL, J.W., PARKHURST, D.F., TRACY, C.R., WATTS, D.G. & YANNACONE, V.J., Jr. 1970. Systems studies of DDT transport. A systems analysis provides new insights for predicting long-term impacts of DDT in ecosystems. Science 170 (3957): 503-508.

JØRGENSEN, S.E. 1979. Modelling the distribution and effect of heavy metals in an aquatic ecosystem. Ecological Modelling 6:199-222.

KALMAZ, E.V. & KALMAZ, G.D. 1978. Transport, distribution and toxic effects of polychlorinated biphenyls in ecosystems: review. Ecological Modelling 6:223-251.

KELLY, R.A. 1975. The Delaware Estuary. In: C.S. Russell (Ed.). Ecological modeling in a resource management framework. Proceedings of a Symposium Sponsored by National Oceanic and Atmospheric Administration and Resources for the Future. p. 103-134.

- LASSITER, R.R., BAUGHMAN, G.L. & BURNS, L.A. 1979. Fate of toxic organic substances in the aquatic environment. In: S.E. Jørgensen (Ed.). State-of-the-Art in Ecological Modelling. Proceedings of the Conference on Ecological Modelling, Copenhagen, 1978. p. 219-246.
- LORENZEN, M., CHEN, C.W., NODA, E.K. & LI-SAN HWANG 1974. Lake Erie Wastewater Management Study. Prepared for Corps of Engineers, Buffalo, New York.
- MILLER, C. 1978. Exposure assessment modeling: A state-of-the-art review. EPA 1600/3-78/065. 66 p.
- MOWAT, A. 1976. Measurement of metal toxicity by biochemical oxygen demand. Journal WPCF 48(5): 853-866.
- PARK, R.A., SCAVIA, D. & CLESCERI, N.L. 1975. Cleaner: The Lake George Model. In: C.S. Russell (Ed.). Ecological modeling in a resource management framework. Proceedings of a Symposium Sponsored by National Oceanic and Atmospheric Administration and Resources for the Future. p. 49-81.
- SHELTON, S.P., BURDICK, J.C. III & DREWRY, W.A. 1978. Water quality modeling in a low flow stream. Journal WPCF 50(10): 2289-2306.
- SPOFFORD, W.O., Jr., RUSSELL, C.S. & KELLY, R.A. 1972. Operational problems in large scale residuals management models. Universities - National Bureau of Economics Research Conference on Economics of the Environment. University of Chicago.
- THOMANN, R.V. 1979. An analysis of PCB in Lake Ontario using a size-dependent food chain model. In: D. Scavia and A. Robertson (Ed.). Perspectives on lake ecosystem modeling. p. 293-320. Ann Arbor Science. Michigan.
- VIRTANEN, M., FORSTUS, J. & SARKEULA, J. 1979. Measured and modelled currents of a lake. Aqua Fennica 9:3-15.

KIRJASTO
VESIHALLITUKSEN

